

bzw. 3d (9%, 116–117°C). Durch Umsetzung von 3a–3d unter Verdünnungsbedingungen (NaH, Tetrahydrofuran) mit Diethylen glycol im Molverhältnis 1:2 entstanden 1a [27%, Öl; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.55\text{--}3.73$ (16H^a, m), 3.88 (4H^b, t), 4.16 (4H^c, t), 4.52 (8H^d, s), 7.01 (2H^e, t), 7.25 (4H^f, d)]; 1b [21%, $F_p = 113\text{--}115^\circ\text{C}$, Einkristalle für Röntgen-Strukturanalyse (siehe Abb. 3) aus EtOAc-Petrolether; $^1\text{H-NMR}$: 3.56 (16H^a, bs), 3.77 (4H^b, s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.91 (4H^c, t), 4.04 (4H^d, t), 4.52 (8H^e, s), 7.00 (2H^f, t), 7.25 (4H^g, d); 1c [31%, $F_p = 122\text{--}124^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$: 3.55 (16H^a, bs), 4.25 und 4.85 (8H^b, AB-System), 4.25–4.42 (4H^c+4H^d, m), 6.99–7.16 (2H^e+C₆H₄, m), 7.28 (4H^f, d)]; 1d [45%, $F_p = 123\text{--}124^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$: 1.30 (12H^a, s, CH_3), 3.58 (16H^b, bs), 3.96 (4H^c+4H^d, s), 4.24 und 4.80 (8H^e, AB-System), 7.02 (2H^f, t), 7.28 (4H^g, d). – Die kristallinen 1b- und 1c-Addukte, $F_p = 155\text{--}157$ bzw. 136–139°C, wurden durch Überschichten von CH_2Cl_2 -Lösungen der Komponenten (1:1) mit Diethylether erhalten. Alle neuen Verbindungen und kristallinen Addukte ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen und Spektren.

- [4] Die Resonanzen der Benzylprotonen H^b der Wirtverbindungen 1a und 1b treten in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur als Singulets auf, die der Wirtverbindungen 1c und 1d als AB-Systeme. Die AB-Systeme zeigten beim Erhitzen der Lösungen von 1c und 1d in Tetrachlorethylen bis 120°C keinerlei Koaleszenz. Die Werte für k_c wurden unter Anwendung der Näherungsgleichung

$$k_c = \pi[(\nu_A - \nu_B)^2 + 6J_{AB}]^{1/2}/2^{1/2}$$

berechnet. Für 1a, für das $\Delta\nu_{AB}$ und J_{AB} in CD_2Cl_2 nicht bestimmbar sind, wurde angenommen, daß diese Parameter und folglich k_c ähnlich wie für 1b sind. In der Tat bleibt der für 1a angenommene ΔG_c^{\ddagger} -Wert über eine Fehlergrenze von ± 25 Hz von $\Delta\nu_{AB}$ konstant.

- [5] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scan, Graphitmonochromator, CuK_{α} -Strahlung. Die Daten für die beiden Addukte sind absorptionskorrigiert. Die Strukturen der Addukte wurden durch die Schweratommethode gelöst, die Struktur von 1b durch direkte Methoden. Alle drei Strukturen wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturer untersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

Kronenetherkomplexe mit Phosphoniumsalzen – Röntgen-Strukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{PMe})_2 \cdot [18]\text{Krone-6}[\text{PF}_6]_2^{**}$

Von Billy L. Allwood, Howard M. Colquhoun,
John Crosby, David A. Pears, J. Fraser Stoddart* und
David J. Williams

Die lange bekannte Acidität der α -CH-Gruppen von Alkylphosphoniumsalzen ist die Basis der Phosphorylid-Chemie nach Wittig^[1]. Aufgrund dieser Acidität vermuteten wir, daß solche Kationen^[2] mit Kronenethern diskrete Komplexe bilden könnten, die durch C–H \cdots O-Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Darüber hinaus ist bereits bekannt^[3–6], daß neutrale Moleküle wie MeNO_2 , MeCN , Me_2SO_2 , NCCH_2CN , die ebenfalls polare C–H-Bindungen enthalten, sich in der Tat an [18]Krone-6 (18C₆) binden, und zwar durch C–H \cdots O-Wechselwirkungen.

Wir berichten nun über die Fähigkeit^[7] von $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{PF}_6]$, einen kristallinen Komplex mit 18C₆ zu bilden, und über die Röntgen-Strukturanalyse dieses Kom-

[*] Dr. J. F. Stoddart, D. A. Pears
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)
Dr. H. M. Colquhoun
New Science Group, Imperial Chemical Industries PLC
The Heath, Runcorn WA7 4QE (England)
Dr. J. Crosby
Organics Division, Imperial Chemical Industries PLC
Blackley, Manchester M9 3DA (England)
Dr. D. J. Williams, B. L. Allwood
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering sowie vom Agricultural and Food Research Council in the United Kingdom unterstützt.

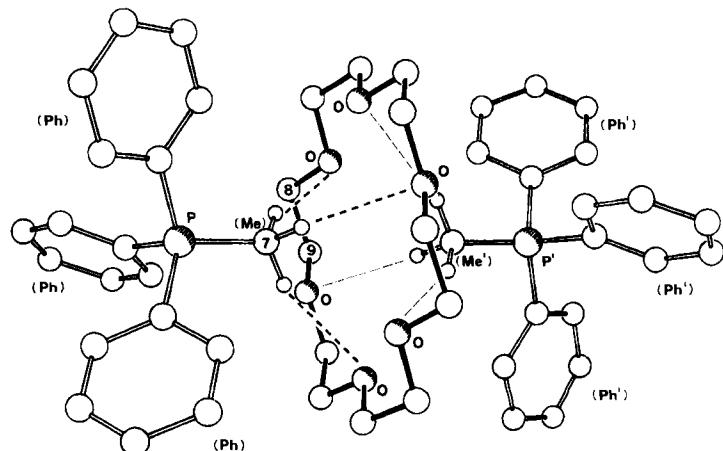


Abb. 1. Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PMe})_2 \cdot 18\text{C}_6][\text{PF}_6]_2$ im Kristall. Wirtmolekül: Bindungsängen [\AA]: C8-C9 1.495(5), C8-O 1.419(4), C9-O 1.413(4); Bindungswinkel [$^\circ$]: CCO 108.9(3), 109.7(3), COC 112.4(3); Torsionswinkel [$^\circ$]: |CCOC| 179.6(3), 178.5(3), |OCOC| 66.2(5). – Guest: Bindungsängen [\AA]: P-C(Ph) 1.796(3), P-C(Me) 1.779(6), C(Me)-H 0.97(3); Bindungswinkel [$^\circ$]: C(Me)-P-C(Ph) 109.8(1), P-C(Me)-H 116(3), H-C(Me)-H 102(3). Abstand C-H \cdots O = 3.600 \AA . Winkel C-H \cdots O 163°. – Abstand [\AA] von C(Me) zur mittleren Ebene des nahen und des fernen Dreiecks aus O-Atomen: 1.841 bzw. 2.258.

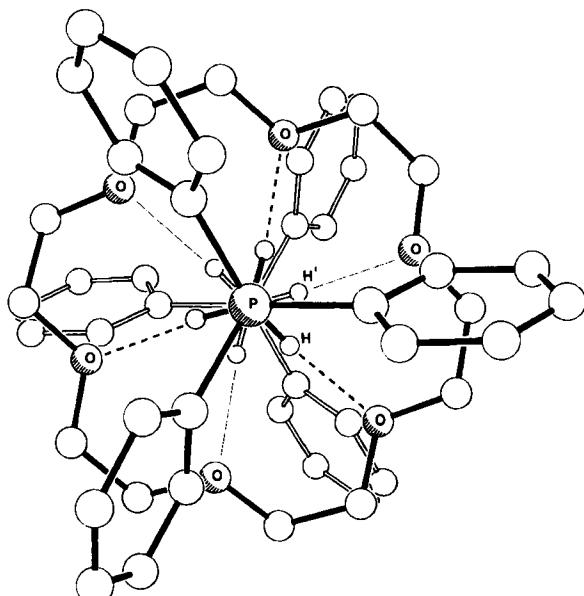


Abb. 2. Ansicht von $[(\text{Ph}_3\text{PMe})_2 \cdot 18\text{C}_6][\text{PF}_6]_2$ im Kristall entlang der C₃-Achse. Die Bindungen des hinteren Gast-Kations sind nicht ausgefüllt gezeichnet.

plexes (Abb. 1 und 2)^[8] mit seinen vielen interessanten und ungewöhnlichen Merkmalen. Die beiden $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^{\oplus}$ -Ionen liegen propellerartig auf einer gemeinsamen dreizähligen Achse; die Richtung P–Me \cdots Me'–P' fällt mit der Symmetriearchse zusammen, und der 18C₆-Wirt mit seiner all-gauche-Konformation ist um ein dreizähliges Inversionszentrum angeordnet. Insgesamt hat der 2:1-Komplex die sehr hohe kristallographische Symmetrie $\bar{3}(S_6)^{[9]}$. Alle Methylen-H-Atome sind durch diskrete H-Bindungen an einzelne O-Atome gebunden. Die C–H \cdots O-Abstände von 3.600 \AA sind außergewöhnlich lang (Abstand H \cdots O = 2.67 \AA). Die wichtigste Eigenschaft der H-Brücken ist, daß sie jeweils zur „Rückseite“ des Kronenethers gerichtet sind, d. h. jedes $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^{\oplus}$ -Ion ist durch H-Brücken an das weiter entfernte Dreieck aus O-Atomen gebunden. Diese Neigung der H-Bindung zur sogenannten „Nestbildung“ (nesting arrangement) ist zwar schon^[10] für den 1:1-Komplex von $[\text{H}_2\text{NNH}_3][\text{ClO}_4]$ mit 18C₆ bekannt,

doch liegt hier unseres Wissens der erste Fall vor, bei dem *beide* Gäste eines 2:1-Komplexes mit 18C6 die Nestbildung dem sogenannten^[10] „Aufsitzen“ (perching arrangement) vorziehen^[12]. Ein interessantes, nicht weniger wichtiges und nicht notwendigerweise statistisch signifikantes Merkmal dieses unerwarteten H-Bindungsmusters besteht darin, daß die H—C—H-Winkel der Methylgruppe von normalen Tetraederwerten auf 102° verkleinert sind^[13]. Dadurch können die H-Atome tiefer in den 18C6-Wirt eindringen, ohne daß die C-Atome der Me- und Me'-Gruppen einander zu nahe kommen ($C(Me)\cdots C(Me') = 4.10 \text{ \AA}$). Eine weitere Auswirkung der Nestbildung der beiden Gäste ist eine unübliche, fast senkrechte Anordnung der C—O- und H—O-Vektoren zu den entsprechenden COC-Ebenen ($\theta_C = 78^\circ$; $\theta_H = 82^\circ$). Aus dem gleichen Grund sind die näheren Dreiecke aus O-Atomen zu den positiv geladenen Gast-Ionen hin orientiert ($\theta_C = 6^\circ$; $\theta_P = 14^\circ$; $C(Me, Me')\cdots O = 3.36 \text{ \AA}$; $P, P'\cdots O = 4.6 \text{ \AA}$). Auf diese Weise wird der 2:1-Komplex möglicherweise etwas elektrostatisch stabilisiert.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{PF}_6]$ in CD_2Cl_2 (Me-Dublett bei $\delta = 2.77$) ist identisch mit dem des 2:1-Komplexes^[7]. Diese Beobachtung könnte zwar als Hinweis auf beträchtliche Dissoziation des 2:1-Komplexes in CD_2Cl_2 -Lösung interpretiert werden, doch ist es aufschlußreich, daß das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{PF}_6]$ in Abwesenheit und in Gegenwart von 18C6 (Molverhältnis 1:1) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1) das Methyl-dublett bei $\delta = 2.45$ bzw. 2.42 zeigt. Darüber hinaus verschiebt sich das Dublett in Gegenwart von weiterem 18C6 (Molverhältnis 1:2) nach noch höherem Feld ($\delta = 2.38$); dies deutet an, daß die Bindung schwach ist. Diese Hochfeldverschiebung des Methylsignals bei der Komplexierung steht in markantem Gegensatz^[14] zu den Tieffeldverschiebungen, die für die meisten H-gebundenen Systeme charakteristisch sind. Diese Verschiebung könnte jedoch auch kleine Änderungen in den relativen Orientierungen der Phenyl- und Methylgruppen bei der Annäherung des Kronenethers an das Gast-Kation widerspiegeln. Unter solchen Umständen werden intramolekulare Ringstromeffekte die beobachteten chemischen Verschiebungen der Methylgruppe im $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+$ -Ion beeinflussen.

Eingegangen am 18. Juni 1984 [Z 888]

[1] *Top. Curr. Chem.* **109** (1983).

[2] Bei Alkylammonium-Ionen nimmt die Stärke von Komplexen in MeOH in der Reihenfolge $\text{NH}_4^+ > \text{RNH}_3^+ > \text{R}_2\text{NH}_2^+ > \text{R}_3\text{NH}^+$ ab (R. M. Izatt, N. E. Izatt, B. E. Rossiter, J. J. Christensen, B. L. Haymore, *Science* **199** (1978) 994), und zwar so weit, daß Makrocyclen vom 18C6-Typ keine R_4N^+ -Ionen mehr binden (B. Roland, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5269). Stickstoff-Ylide sind aber nicht annähernd so beständig wie ihre Phosphor-Gegenstücke; einige Eigenheiten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Alkylphosphoniumsalzen ($\text{R}_4\text{P}^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind erstmals durch Bildung von C—H \cdots X-Wasserstoffbrücken interpretiert worden (L. V. Nesterov, N. A. Aleksandrova, I. D. Temyachev, A. A. Musina, R. G. Gainullina, *Zh. Obshch. Khim.* **47** (1977) 1259; *Chem. Abstr.* **87** (1977) 117 203f).

[3] F. Vögtle, E. Weber in S. Patai: *The Chemistry of Functional Groups. Supplement E: The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups, and their Sulphur Analogues*, Wiley, Chichester 1980, S. 59; F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* **98** (1981) 107.

[4] J. A. Bandy, M. R. Truter, F. Vögtle, *Acta Crystallogr. B37* (1981) 1568.

[5] J. A. A. de Boer, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, G. J. Hummel, F. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4073.

[6] A. Elbasouny, H. J. Brügge, K. von Deuten, M. Dickel, A. Knöchel, K. U. Koch, J. Kopf, D. Melzer, G. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6568.

[7] Experimentelles: 64 mg (0.151 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\text{PF}_6]$ und 20 mg (0.075 mmol) 18C6 werden in möglichst wenig warmem MeOH gelöst; durch Dampfdiffusion mit Petrolether lassen sich lange nadelförmige Kristalle für die Röntgen-Strukturanalyse erhalten (P. G. Jones, *Chem. Br.* **17** (1981) 222). Nach 16 h werden die Kristalle abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und getrocknet. Ausbeute 62 mg (75%), $F_p = 141-143^\circ\text{C}$; ^1H

NMR (CD_2Cl_2); $\delta = 2.77$ (6 H, d, $J(\text{PH}) = 12 \text{ Hz}$, Me), 3.59 (24 H, s, OCH_2), 7.55–7.94 (30 H, m, Ph).

[8] Der Komplex ist rhomboedrisch, $a = 11.592(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 71.39(2)^\circ$, $U = 1357 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$, Nicolet-R3m-Diffraktometer mit Cu_{Ka} -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scans. Die Struktur wurde durch die Schweratommethode gelöst. Methyl-H-Atome wurden in einer ΔF -Karte deutlich lokalisiert und isotrop verfeinert; die verbleibenden Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop bis $R = 0.064$ ($R_w = 0.079$) verfeinert (1192 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$, $\theta \leq 58^\circ$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

[9] Das PF_6^- -Ion befindet sich auf einer kristallographischen dreizähligen Achse und ist nur an einem kurzen intermolekularen Kontakt (3.25 \AA) zwischen einem der F-Atome und einem Phenyl-C-Atom beteiligt; der $H\cdots F$ -Abstand beträgt 2.65 \AA .

[10] D. J. Cram, K. N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.* **98** (1981) 43.

[11] K. N. Trueblood, C. B. Knobler, D. S. Lawrence, R. V. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1355.

[12] Das doppelte Aufsitzten (perching) ist durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse bei mehreren 2:1-Komplexen von CH-acidem neutralen Gästen (z. B. Me_2SO , [4] und MeNO_2 , [5]) mit 18C6 nachgewiesen worden.

[13] Außer daß die $P-C(\text{Ph})$ -Bindung etwas länger (1.796 \AA) als die $P-C(\text{Me})$ -Bindung ist (1.779 \AA), ähnelt die Struktur des Gast-Kations sehr der für das $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+$ -Ion mitgeteilten Struktur (siehe z. B. F. J. Hollander, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2262; R. E. Cramer, D. M. Ho, W. van Doorn, J. A. Ibers, T. Norton, M. Kashiwagi, *ibid.* **20** (1981) 2457).

[14] Das Me-Dublett tritt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1) bei $\delta = 3.18$ auf und zeigt damit eine starke C—H \cdots Br-Wasserstoffbindung an.

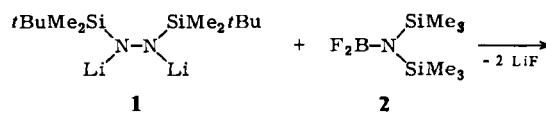
Diazaboracyclopropan**

Von Uwe Klingebiel*

Gespannte Bor-Phosphor-[^{1–3}] und Bor-Kohlenstoff-Dreiringsysteme^[4–6] konnten in den letzten Jahren synthetisiert werden. Unter den gut untersuchten Bor-Stickstoff-Heterocyclen^[7,8] fehlte bisher ein derartiger BN_2 -Dreiring, der hier vorgestellt wird.

Gleich den Dihalogensilanen^[8,9] reagieren Dihalogenborane^[8,10] mit lithiierten Hydrazinen bevorzugt zu sechsgliedrigen Ringen. Bei Einsatz des voluminösen Di-*tert*-butyldifluorsilans gelang kürzlich die Synthese eines SiN_2 -Dreirings. Die Präparation eines BN_2 -Dreirings sollte ebenfalls durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an den Stickstoffatomen und dem Boratom begünstigt werden.

Erwartungsgemäß entsteht bei der Reaktion des doppelt lithiierten N,N' -Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydrazins **1** mit Difluor-bis(trimethylsilyl)aminoboran **2** in guten Ausbeuten das Diazaboracyclopropan (1,2-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-3-[bis(trimethylsilyl)amino]diazaboriridin) **3**.



[*] Prof. Dr. U. Klingebiel

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.